

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/028488 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/025, 7/043, C08F 265/06
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002842
- (22) Date de dépôt international :
26 septembre 2003 (26.09.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
02/11949 : 26 septembre 2002 (26.09.2002) FR
02/16437 : 20 décembre 2002 (20.12.2002) FR
03/06121 : 21 mai 2003 (21.05.2003) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'ORÉAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : FERRARI,
Véronique [FR/FR]; 12, rue Victor Hugo, F-94700
Maisons-Alfort (FR).
- (74) Mandataire : BOULARD, Denis; L'OREAL - D.I.P.I.,
25-29, quai Aulagnier, F-92600 Asnières (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: GLOSSY LIQUID COMPOSITION COMPRISING A SEQUENCED POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION LIQUIDE BRILLANTE COMPRENANT UN POLYMÈRE SÉQUENCÉ

(57) Abstract: The invention relates to a liquid cosmetic composition comprising a sufficient amount of non-elastomer, filmogenic, linear ethylenic sequenced polymer such that the average glossiness of the deposited composition when it is spread over a support is 30 to 100 or more.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition cosmétique liquide contenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, et un polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène non élastomère en une quantité suffisante pour que la brillance moyenne d'un dépôt de la composition, une fois étalée sur un support, est supérieure ou égale à 30 sur 100.

Composition liquide brillante comprenant un polymère séquencé

La présente invention se rapporte à une composition cosmétique liquide de maquillage ou de soin de la peau, y compris du cuir chevelu, aussi bien du visage que du corps humain, des lèvres ou des phanères des êtres humains, comme les cheveux, les cils, les sourcils
5 ou les ongles, comprenant un milieu cosmétiquement acceptable contenant un polymère séquencé particulier.

Il existe de nombreuses compositions cosmétiques pour lesquelles les propriétés de brillance du film déposé, après application sur les matières kératiniques (peau, lèvres,
10 phanères) sont très importantes. On peut citer par exemple les rouges à lèvres, les vernis à ongles ou encore certains produits capillaires et certains mascaras.

Il est connu des formulateurs de produits cosmétiques que cette propriété de brillance est favorisée lorsque l'on utilise des huiles caractérisées par une viscosité et un indice de
15 réfraction élevés et qui possèdent, en outre, de bonnes propriétés de dispersion des pigments ou des charges lorsque ces derniers sont présents dans la composition.

Dans cette optique, le formulateur dispose de plusieurs types de matières premières, comme des polymères huileux tels que les polybutènes, vendus notamment sous la
20 référence Indopol H100, H300 et H1500 par la Société Amoco, qui ont une viscosité très élevée mais qui présentent cependant l'inconvénient d'être à la fois très collants et de posséder des propriétés de dispersion des pigments relativement faibles, ce qui limite leur utilisation.

25 La présente invention a pour but de proposer une nouvelle voie de formulation d'un produit cosmétique, en particulier un produit de maquillage, qui permette de bonnes propriétés de brillance.

En particulier, le produit de l'invention permet l'obtention de dépôts continus sur la peau
30 ou les lèvres, de bonne couvrance, ayant un aspect très brillant, adapté au désir de la consommatrice, ne migrant pas, ne transférant pas et de bonne tenue, non huileux, ne desséchant pas la peau, les cheveux ou les lèvres sur lesquelles il est appliqué, aussi bien lors de l'application qu'au cours du temps. Il présente, en outre de bonnes propriétés de stabilité et permet ainsi une application homogène et esthétique.

35

L'invention a pour objet une composition liquide brillante de soin ou de maquillage de la peau et/ou des lèvres et/ou des phanères contenant un polymère séquencé qui permet de

remédier aux inconvénients des compositions brillantes connues. De façon surprenante, les inventeurs ont trouvé que l'utilisation d'une quantité suffisante d'un polymère séquencé particulier permet d'obtenir une composition brillante et qui, en outre, est de bonne tenue.

- 5 La composition de l'invention peut en particulier constituer un produit capillaire ou un produit de maquillage du corps, des lèvres ou des phanères d'êtres humains ayant des propriétés de soin et/ou de traitement. Elle constitue notamment un rouge à lèvres ou un brillant à lèvres, un fard à paupières, un produit pour tatouage, un mascara, un eye-liner, un vernis à ongles, un produit de bronzage artificiel de la peau, une crème de soin ou de
10 protection éventuellement teintée, un produit de coloration ou de soin des cheveux.

- De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition cosmétique liquide contenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, et un polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène non élastomère, ledit polymère étant tel, que
15 lorsqu'il est en quantité suffisante dans la composition, la brillance moyenne mesurée à 20° d'un dépôt de ladite composition, une fois étalée sur un support, est de préférence supérieure ou égale à 30 sur 100.

- L'invention a également pour objet une composition cosmétique liquide contenant un
20 milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, et un polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène exempt de motif styrène, ledit polymère étant tel, que lorsqu'il est en quantité suffisante dans la composition, la brillance moyenne mesurée à 20° d'un dépôt de ladite composition, une fois étalée sur un support, est de préférence supérieure ou égale à 30 sur 100.

- 25 Par "composition liquide", on entend une composition qui, à 25°C et pression atmosphérique, prend la forme du récipient dans laquelle elle est versée.

- De préférence, la composition selon l'invention est une composition non rincée.

30

Brillance moyenne de la composition

Par « brillance moyenne », on désigne la brillance telle qu'elle peut être mesurée à l'aide d'un brillancemètre, de manière conventionnelle par la méthode suivante.

- 35 Sur une carte de contraste de marque LENETA et de référence FORM 1A PENOPAC, on étale une couche comprise entre 50 µm et 150 µm d'épaisseur de la composition à l'aide d'un étaleur automatique. La couche recouvre au moins le fond blanc de la carte. On

laisse sécher le dépôt 24 heures à une température de 30°C, puis on procède à la mesure de la brillance à 20° sur le fond blanc à l'aide d'un brillancemètre de marque BYK GARDNER et de référence microTRI-GLOSS.

5 Cette mesure (comprise entre 0 et 100) est répétée au moins trois fois, et la brillance moyenne est la moyenne des au moins trois mesures effectuées.

La brillance moyenne de la composition mesurée à 20° est avantageusement supérieure ou égale à 30, mieux supérieure ou égale à 35, mieux encore supérieure ou égale à 40, mieux encore supérieure ou égale à 45, mieux encore supérieure ou égale à 50 sur 100, 10 mieux encore, supérieure ou égale à 55, mieux encore, supérieure ou égale à 60, mieux encore, supérieure ou égale à 65, mieux encore, supérieure ou égale à 70 ou mieux encore, supérieure ou égale à 75 sur 100. Pour certaines compositions selon l'invention, telles que des vernis à ongles, la brillance mesurée à 20° peut être supérieure ou égale à 70, voire 80 sur 100.

15 De préférence, la brillance moyenne de la composition, une fois étalée sur un support, mesurée à 60° est supérieure ou égale à 50, mieux encore, supérieure ou égale à 60, mieux encore, supérieure ou égale à 65, mieux encore, supérieure ou égale à 70, mieux encore, supérieure ou égale à 75, mieux encore, supérieure ou égale à 80, mieux encore, 20 supérieure ou égale à 85 ou mieux encore, supérieure ou égale à 90 sur 100.

On procède à la mesure de la brillance moyenne à 60° comme suit. La brillance peut être mesurée à l'aide d'un brillancemètre, de manière conventionnelle par la méthode suivante.

25 Sur une carte de contraste de marque LENETA et de référence FORM 1A PENOPAC, on étale une couche comprise entre 50 µm et 150 µm d'épaisseur de la composition à l'aide d'un étaleur automatique. La couche recouvre au moins le fond blanc de la carte. On On laisse sécher le dépôt 24 heures à une température de 30°C, puis on procède à la mesure de la brillance à 60° sur le fond blanc à l'aide d'un brillancemètre de marque BYK 30 GARDNER et de référence microTRI-GLOSS.

Cette mesure (comprise entre 0 et 100) est répétée au moins trois fois, et la brillance moyenne est la moyenne des au moins trois mesures effectuées.

35 Selon un mode de mise en œuvre, la brillance moyenne de la composition mesurée à 20° est de préférence supérieure ou égale à 35, de préférence 40, 45 ou 50 sur 100, et/ou la brillance moyenne de la composition mesurée à 60° est de préférence supérieure ou égale à 65, 70 ou 75 sur 100. Dans ce mode de mise en œuvre, la composition constitue

avantageusement un rouge à lèvres liquide.

Selon un mode de mise en œuvre, la brillance moyenne de la composition mesurée à 20° est de préférence supérieure ou égale à 60, de préférence 65, 70 ou 75 sur 100, et/ou la
5 brillance moyenne de la composition mesurée à 60° est de préférence supérieure ou égale à 80, 85 ou 90 sur 100. Dans ce mode de mise en œuvre, la composition constitue avantageusement un vernis à ongles.

L'invention se rapporte également à une composition cosmétique comprenant un milieu
10 liquide organique et au moins un polymère séquencé tel que décrit ci-après.

L'invention se rapporte aussi à un procédé de maquillage de la peau et/ou des lèvres et/ou des phanères consistant à appliquer sur la peau et/ou les lèvres et/ou les phanères la composition tel que définie précédemment.

15

La composition selon l'invention peut être appliquée sur la peau aussi bien du visage que du cuir chevelu et du corps, des muqueuses comme les lèvres, de l'intérieur des paupières inférieures, et des phanères comme les ongles, les cils, les cheveux, les sourcils, voire les poils.

20

L'invention se rapporte également à l'utilisation d'un polymère séquencé en une quantité suffisante dans une composition cosmétique pour conférer de la brillance et/ou de la tenue à un dépôt de ladite composition.

25 L'invention se rapporte également à l'utilisation cosmétique de la composition définie ci-dessus pour améliorer la brillance du maquillage sur la peau et/ou les lèvres et/ou les phanères.

La composition contient avantageusement une proportion moindre d'huiles
30 traditionnellement utilisées pour conférer de la brillance, lesquelles huiles sont généralement collantes.

La composition selon l'invention contient avantageusement moins de 30 %, de préférence moins de 25%, moins de 20%, et mieux moins de 15% d'au moins une huile brillante.

35

Par « huile », on entend un composé non miscible à l'eau en toute proportion, liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

Par "huile brillante" on entend une huile dont la masse molaire va, de préférence, de 650 à 10000 g/mol, et de préférence de 750 à 7500 g/mol.

5 L'huile de masse molaire allant de 650 à 10000 g/mol peut être choisie parmi :

- les polymères lipophiles tels que :

- les polybutylènes tels que L'INDOPOL H-100 (de masse molaire ou MM=965 g/mol), L'INDOPOL H-300 (MM=1340 g/mol), L'INDOPOL H-1500 (MM=2160g/mol)
10 commercialisés ou fabriqués par la société AMOCO,
- les polyisobutylènes hydrogénés tels que le PANALANE H-300 E commercialisés ou fabriqué par la société AMOCO (M =1340 g/mol), le VISEAL 20000 commercialisé ou fabriqué par la société SYNTEAL (MM=6000 g/mol), le
15 REWOPAL PIB 1000 commercialisé ou fabriqué par la société WITCO (MM=1000 g/mol),
- les polydécènes et les polydécènes hydrogénés tels que : le PURESYN 10 (MM=723 g/mol), le PURESYN 150 (MM=9200 g/mol) commercialisé ou fabriqués par la société MOBIL CHEMICALS,
- les copolymères de la vinylpyrrolidone tels que : le copolymère vinylpyrrolidone/1-
20 hénadécène, ANTARON V-216 commercialisé ou fabriqué par la société ISP (MM=7300 g/mol),

- les esters tels que :

- les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70
25 comme le tétrapélarionate de pentaérythrityle (MM=697,05 g/mol),
- les esters hydroxylés tels que le triisostéarate de polyglycérol-2 (MM=965,58 g/mol),
- les esters aromatiques tels que le tridécyl trimellitate (MM=757,19 g/mol),
- les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C₂₄-C₂₈ tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0 955 039, et notamment le citrate de triisoarachidyle
30 (MM=1033,76 g/mol), le tétraisononanoate de pentaérythrityle (MM=697,05g/mol), le triisostéarate de glycéryle (MM=891.51 g/mol), le tri décyl-2 tétradécanoate de glycéryle (MM=1143,98 g/mol), le tétraisostéarate de pentaérythrityle (MM=1202,02 g/mol), le tétraisostéarate de polyglycéryle -2 (MM=1232,04 g/mol) ou encore le
35 tétra décyl -2 tétradécanoate de pentaérythrityle (MM=1538,66 g/mol),
- les huiles siliconées telles que les silicones phénylées comme la BELSIL PDM 1000 de la société WACKER (MM=9000 g/mol),

- les huiles d'origine végétale telles que l'huile de sésame (820,6 g/mol),

- et leurs mélanges.

5

Polymère séquencé :

La composition selon la présente invention contient au moins un polymère séquencé. Par polymère "séquencé", on entend un polymère comprenant au moins 2 séquences distinctes, de préférence au moins 3 séquences distinctes.

10

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est un polymère éthylénique. Par polymère "éthylénique", on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

15

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est un polymère linéaire. Par opposition, un polymère à structure non linéaire est, par exemple, un polymère à structure ramifiée, en étoile, greffée, ou autre.

20

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est un polymère filmogène. Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

25

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est un polymère non élastomère.

30

Par "polymère non élastomère", on entend un polymère qui, lorsqu'il est soumis à une contrainte visant à l'étirer (par exemple de 30% relativement à sa longueur initiale), ne revient pas à une longueur sensiblement identique à sa longueur initiale lorsque cesse la contrainte.

35

De manière plus spécifique, par "polymère non élastomère" on désigne un polymère ayant une récuprance instantanée R_i < à 50% et une récuprance retardée R_{2h} < 70% après avoir subi un allongement de 30%. De préférence, R_i est < à 30 %, et R_{2h} < 50 %.

Plus précisément, le caractère non élastomère du polymère est déterminé selon le protocole suivant :

On prépare un film de polymère par coulage d'une solution du polymère dans une matrice téflonnée puis séchage pendant 7 jours dans une ambiance contrôlée à $23 \pm 5^\circ\text{C}$ et 50 ± 10

5 % d'humidité relative.

On obtient alors un film d'environ 100 μm d'épaisseur dans lequel sont découpées des éprouvettes rectangulaires (par exemple à l'emporte-pièce) d'une largeur de 15 mm et d'une longueur de 80 mm.

10 On impose à cet échantillon une sollicitation de traction à l'aide d'un appareil commercialisé sous la référence Zwick, dans les mêmes conditions de température et d'humidité que pour le séchage.

Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de 50 mm/min et la distance entre les mors est de 50 mm, ce qui correspond à la longueur initiale (l_0) de l'éprouvette.

15

On détermine la recouvrance instantanée R_i de la manière suivante :

- on étire l'éprouvette de 30 % (ϵ_{max}) c'est-à-dire environ 0,3 fois sa longueur initiale (l_0)

- on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 50 mm/min et on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage, après

20 retour à contrainte nulle (ϵ_i).

La recouvrance instantanée en % (R_i) est donnée par la formule ci-après:

$$R_i = (\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_i) / \epsilon_{\text{max}} \times 100$$

25

Pour déterminer la recouvrance retardée, on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage (ϵ_{2h}), 2 heures après retour à la contrainte nulle.

La recouvrance retardée en % (R_{2h}) est donnée par la formule ci-après:

30

$$R_{2h} = (\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\text{max}} \times 100$$

A titre purement indicatif, un polymère selon un mode de réalisation de l'invention possède une recouvrance instantanée R_i de 10% et une recouvrance retardée R_{2h} de
35 30%.

Selon un autre mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention ne comprend pas de motif styrène. Par polymère exempt de motif styrène, on entend un polymère comprenant moins de 10%, de préférence moins de 5%, de préférence moins de 2%, de préférence encore moins de 1% en poids i) de motif styrène
5 de formule $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ ou ii) de motif styrène substitué, comme par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est issu de monomères éthyléniques aliphatiques. Par monomère aliphatique, on entend
10 un monomère ne comprenant aucun groupe aromatique.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé est un polymère éthylénique issu de monomères éthyléniques aliphatiques comprenant une double liaison carbone carbone et au moins un groupement ester $-\text{COO}-$ ou amide $-\text{CON}-$. Le groupe ester peut être lié à un
15 des deux carbones insaturés par l'atome de carbone ou l'atome d'oxygène. Le groupe amide peut être lié à un des deux carbones insaturés par l'atome de carbone ou l'atome d'azote.

Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une
20 première séquence et au moins une deuxième séquence.

Par "au moins" une séquence, on entend une ou plusieurs séquences.

On précise que dans ce qui précède et ce qui suit les termes "première" et "deuxième" séquences ne conditionnent nullement l'ordre desdites séquences (ou blocs) dans la structure du polymère.

25 Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse (T_g) différentes.

Dans ce mode de mise en œuvre, les première et deuxième séquences peuvent être
30 reliées entre elles par un segment intermédiaire ayant une température de transition vitreuse comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une
35 première séquence et au moins une deuxième séquence reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence.

Par "essentiellement", on entend au moins à 85%, de préférence au moins à 90%, mieux à 95% et encore mieux à 100%.

- 5 Avantageusement, le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère est un polymère statistique.

- 10 Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles dans le milieu liquide organique de la composition de l'invention.

- 15 Par "séquences incompatibles l'une avec l'autre", on entend que le mélange formé du polymère correspondant à la première séquence et du polymère correspondant à la deuxième séquence, n'est pas miscible dans le liquide majoritaire en poids contenu dans le milieu liquide organique de la composition, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10⁵ Pa), pour une teneur du mélange de polymères supérieure ou égale à 5 % en poids, par rapport au poids total du mélange (polymères et liquide organique majoritaire), étant entendu que :

- 20 i) lesdits polymères sont présents dans le mélange en une teneur telle que le rapport pondéral respectif va de 10/90 à 90/10, et que
ii) chacun des polymères correspondant aux première et seconde séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé +/- 15%.

- 25 Dans le cas où le milieu liquide organique comprend un mélange de liquides organiques, dans l'hypothèse de deux ou plusieurs liquides présents en proportions massiques identiques, ledit mélange de polymères est non miscible dans au moins l'un d'entre eux.

- 30 Dans le cas où le milieu liquide organique comprend un seul liquide organique, ce dernier constitue bien évidemment le liquide majoritaire en poids.

- 35 Par "milieu liquide organique", on entend un milieu contenant au moins un liquide organique, c'est-à-dire, au moins un composé organique liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10⁵ Pa). Selon un mode de mise en œuvre, le liquide majoritaire du milieu liquide organique est une huile (corps gras) volatile ou non volatile. De préférence, le liquide organique est cosmétiquement acceptable (tolérance, toxicologie et toucher acceptables). Le milieu liquide organique est cosmétiquement acceptable, en

ce sens qu'il est compatible avec les matières kératiniques, comme les huiles ou les solvants organiques couramment employés dans les compositions cosmétiques.

5 Selon un mode de mise en œuvre, le liquide majoritaire du milieu liquide organique est le solvant ou un des solvants de polymérisation du polymère séquencé tels qu'ils sont décrits ci-après.

Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants. Le solvant de polymérisation peut être choisi notamment parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les alcools tels que l'isopropanol, l'éthanol, les alcanes aliphatiques tels que
10 l'isododécane et leurs mélanges. De préférence, le solvant de polymérisation est un mélange acétate de butyle et isopropanol, ou l'isododécane.

De manière générale, le polymère séquencé peut être incorporé dans la composition à une teneur élevée en matières sèche, typiquement supérieure à 10%, supérieure à 20%
15 et de préférence encore supérieure à 30% et de préférence encore supérieure à 45% en poids par rapport au poids total de la composition tout en étant faciles à formuler.

De façon préférentielle, le polymère séquencé ne comprend pas d'atomes de silicium dans son squelette. Par "squelette", on entend la chaîne principale du polymère, par
20 opposition aux chaînes latérales pendantes.

De préférence, le polymère selon l'invention n'est pas hydrosoluble, c'est à dire que le polymère n'est pas soluble dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol,
25 l'isopropanol ou le n-propanol, sans modification de pH, à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante (25°C).

Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé a un indice de polydispersité I supérieur à 2.
30

Avantageusement, le polymère séquencé utilisé dans les compositions selon l'invention a un indice de polydispersité I supérieur à 2, par exemple allant de 2 à 9, de préférence supérieur ou égal à 2,5, par exemple allant de 2,5 à 8, et mieux supérieur ou égal à 2,8 et notamment, allant de 2,8 à 6.
35

L'indice de polydispersité I du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids M_w sur la masse moyenne en nombre M_n .

On détermine les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

5

La masse moyenne en poids (Mw) du polymère séquencé est de préférence inférieure ou égale à 300 000, elle va par exemple de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

La masse moyenne en nombre (Mn) du polymère séquencé est de préférence inférieure ou égale à 70 000, elle va par exemple de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

10

Chaque séquence ou bloc du polymère séquencé est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

15

Les températures de transition vitreuse indiquées des première et deuxième séquences peuvent être des Tg théoriques déterminées à partir des Tg théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de référence tel que le Polymer Handbook, 3rd ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

20

$$1/T_g = \sum (\omega_i / T_{g_i}) ,$$

25

ω_i étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et T_{g_i} étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i.

Sauf indication contraire, les Tg indiquées pour les première et deuxième séquences dans la présente demande sont des Tg théoriques.

30

L'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences est généralement supérieur à 10°C, de préférence supérieur à 20°C, et mieux supérieur à 30°C.

35

En particulier, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence telles que la première séquence peut être choisie parmi :

- a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
 - b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
 - 5 - c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C,
- et la deuxième séquence peut être choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

On entend désigner dans la présente invention, par l'expression :

- 10 « compris entre ... et ... », un intervalle de valeurs dont les bornes mentionnées sont exclues, et
« de ... à ... » et « allant de ... à ... », un intervalle de valeurs dont les bornes sont incluses.

15 a) Séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C a par exemple une Tg allant de 40 à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120 °C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C .

- 20 La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être un homopolymère ou un-copolymère.

- 25 La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une températures de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

- 30 Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C. Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 40°C).

- 35 Dans le cas où la première séquence est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 40°C. Le copolymère peut par exemple comprendre :

- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg supérieures ou égales à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, et
- 5 - des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg inférieures à 40°C, choisis parmi les monomères ayant une Tg comprise entre 20 à 40°C et/ou les monomères ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C à,
- 10 tels que décrits plus loin, .

Les monomères dont les homopolymères ont une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, appelés aussi monomères principaux :

15

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

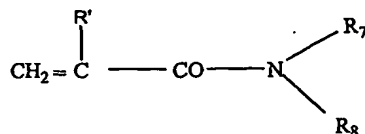
20

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

25

- les (méth)acrylamides de formule :



30

où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle,

isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,

- et leurs mélanges.

Des monomères principaux particulièrement préférés sont le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

b) Séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C a par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C.

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C. Cette deuxième séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure ou égale à 20°C).

Dans le cas où la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisis de façon que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

Elle peut par exemple comprendre

- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100°C à 20 °C, de préférence inférieure à

15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C et

- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure à 20°C, tels que les monomères ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple
5 une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C et /ou les monomère ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, tels que décrits plus haut.

- 10 De préférence, la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère.

Les monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, ou monomère principaux :

15

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,

20

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,

R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C_8 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;

25

- les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$

où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C_4 à C_{12} ,

30

- les N-alkyl en C_4 à C_{12} acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

- 35 Les monomères principaux particulièrement préférés pour la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de

1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

c) Séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C

5

La séquence qui a une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

10 La séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.

15 La séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être issue en totalité ou en partie de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

20 Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères (ou monomère principaux), qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse comprises entre 20 et 40°C. Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant va de 20°C à 40°C).

25 Les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C sont, de préférence, choisis parmi le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide et leurs mélanges.

30 Dans le cas où la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère, elle est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères (ou monomère principaux), dont la nature et la concentration sont choisis de telle sorte que la Tg du copolymère résultant soit comprise entre 20 et 40°C.

Avantageusement, la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issue en totalité ou en partie :

35 - de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40°C à 150°C, de préférence supérieure ou

égale à 50°C, allant par exemple de 50 à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, tels que décrits plus haut, et/ou
- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou
5 égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C, tels que décrits plus haut,
lesdits monomères étant choisis de telle sorte que la Tg du copolymère formant la première séquence est comprise entre 20 et 40°C.

10 De tels monomères principaux sont par exemple choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

De préférence, la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à
15 20°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

De préférence, chacune des première et deuxième séquences comprend au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, les esters d'acide acrylique, l'acide
20 (méth)acrylique, les esters d'acide (méth)acrylique et leurs mélanges.

Avantageusement, chacune des première et deuxième séquences est issue en totalité d'au moins un monomère choisis parmi l'acide acrylique, les esters d'acide acrylique, l'acide (méth)acrylique, les esters d'acide (méth)acrylique et leurs mélanges.

25

Chacune des séquences peut néanmoins contenir en proportion minoritaire au moins un monomère constitutif de l'autre séquence.

Ainsi la première séquence peut contenir au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et inversement.

30

Chacune des première et/ou deuxième séquence, peu(ven)t comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères appelés monomères additionnels, différents des monomères principaux cités précédemment.

La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont choisies de manière à
35 ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la température de transition vitreuse désirée.

Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

a) les monomères hydrophiles tels que :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple :

5 l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$

dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$,

R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$,

R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R_{10} représente un alkyle($\text{C}_1\text{-C}_{12}$)-O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R_{10} représente un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène

30

b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris (triméthylsiloxyl) silane,

- et leurs mélanges.

35

Des monomères additionnels particulièrement préférés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, chacune des première et deuxième séquence du polymère séquencé comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

Selon un autre mode de réalisation, chacune des première et deuxième séquence du polymère séquencé est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement d'au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

Selon un mode préféré de réalisation, le polymère séquencé est un polymère non siliconé, c'est à dire un polymère exempt d'atome de silicium.

Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

Le polymère séquencé peut être obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le procédé de préparation suivant :

- une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),
- une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation,
- au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits,
- on laisse réagir le mélange pendant un temps T' (allant de 3 à 6 h) au bout duquel le mélange est ramené à température ambiante,
- on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

35

Premier mode de réalisation

Selon un premier mode de réalisation, le polymère séquencé comprend une première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite plus haut au a) et une deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b).

5

De préférence, la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, tels que les monomères décrits plus haut.

10 Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, tels que les monomères décrits plus haut.

15 De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.
De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.

20 Ainsi, selon une première variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :
- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple ayant une Tg allant de 70 à 110°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle / acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
25 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle.

Selon une seconde variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 70 à
30 100°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/méthacrylate de trifluoroéthyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate de
35 méthyl/acide acrylique/acrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle.

Selon une troisième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- 5 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Selon une quatrième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle,
- 10 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

15

Selon une cinquième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle / méthacrylate d'isobornyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- 20 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/ méthacrylate d'isobornyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Selon une sixième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- 25 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate
- 30 d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

Selon une septième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle,
- 35 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle.

Selon une huitième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- 5 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 90°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- 10 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative des polymères correspondant à ce premier mode de réalisation.

Les quantités sont exprimées en gramme.

15

Exemple 1 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle)

- 20 100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 180 g de méthacrylate de méthyle, 30 g d'acide acrylique, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2,5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.

- 25 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2,5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

- 30 On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

- On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (méthacrylate de méthyle/acide acrylique) ayant une Tg de 100°C une deuxième séquence ou bloc polyacrylate de méthyle ayant une Tg de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate de méthyle/acide acrylique/polyacrylate de méthyle.
- 35

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 52000 et une masse moyenne en nombre de 18000, soit un indice de polydispersité I de 2,89.

Exemple 2 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)

- 5 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.
- 10 On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g d'acrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).
- 15 Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.
- On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.
- 20 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.
- On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.
- 25 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 80°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.
- Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 77 000 et une masse moyenne en nombre de 19 000, soit un indice de polydispersité I de 4,05.

Exemple 3 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'éthyl-2 hexyle)

- 30 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.
- 35 On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).
- Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

- 5 On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

- 10 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 103 900 et une masse moyenne en nombre de 21 300, soit un indice de polydispersité I de 4,89.

15

Exemple 4: Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle /acrylate d'isobutyle)

- 20 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g de acrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

- 25 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

30

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 75°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de - 20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

35

Exemple 5: Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate de méthyle/acrylate de méthyle/acide acrylique)

- 100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.
- On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 50,4 g de méthacrylate de méthyle, 21 g d'acide acrylique, 138,6 g d'acrylate de méthyle, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).
- Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.
- On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g de méthacrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.
- Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.
- On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

- Le polymère obtenu comprend une première séquence ou bloc poly(acrylate de méthyle/méthacrylate de méthyle/acide acrylique) ayant une Tg de 35°C une deuxième séquence ou bloc poly (méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate de méthyle/acide acrylique/polyacrylate de méthyle.

Exemple 6 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'isobutyle)

- 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.
- On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyl, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).
- Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.
- On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.
- Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence
5 polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de - 20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 151 000 et une masse moyenne en nombre de 41 200, soit un indice de polydispersité I de 3.66.

10

Exemple 7 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle /acrylate d'isobutyle)

15 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g de méthacrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

20 Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

25 On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 95°C, une deuxième séquence
30 polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de - 20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 100 700 et une masse moyenne en nombre de 20 800, soit un indice de polydispersité I de 4.85.

35

Second mode de réalisation

Selon un second mode de réalisation, le polymère séquencé comprend une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C, conforme aux séquences décrites au c) et une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b) ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite au a) ci-dessus.

De préférence, la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 30 à 70%.

Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

De préférence, la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C ou ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère.

Ainsi, selon première variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 25 à 39°C, qui est un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, au moins un monomère méthacrylate de méthyle et au moins un monomère acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 125°C, qui est un homopolymère composé de monomères méthacrylate de méthyle et

- une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire comprenant au méthacrylate de méthyle, au moins un monomère acide acrylique et au moins un monomère acrylate de méthyle.

5

Selon seconde variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère comprenant acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle,
- 10 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -65 à -35°C, qui est un homopolymère de méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle /méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

15

Selon une troisième variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acide
- 20 acrylique,
- une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobornyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle / acrylate de méthyle/acide acrylique.

25

La composition de l'invention contient avantageusement de 0,1 à 60% en poids en matière active (ou matière sèche) de polymère séquencé, de préférence de 0,5 à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40% en poids.

30

La composition selon l'invention peut comprendre, un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la

35 glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles.

L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 10 % à 80 % en poids.

- 5 La composition selon l'invention comprend un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable (tolérance, toxicologie et toucher acceptables).

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le milieu liquide organique de la composition contient au moins un solvant organique, qui est le ou un des solvants de polymérisation du polymère séquencé tel que décrit précédemment. Avantageusement, ledit solvant organique est le liquide majoritaire en poids dans le milieu liquide organique de la composition cosmétique.

15 Selon un mode de mise en œuvre, le milieu liquide organique comprend au moins un corps gras liquide à température ambiante (25°C en général). Ce corps gras liquide peut être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyl/dodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un

groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphenylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les diphenyl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

- 5 Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90 %, et mieux de 0,1 à 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le milieu liquide organique de la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, cosmétiquement acceptables (tolérance, toxicologie et toucher acceptables).

- 10 Ces solvants peuvent être généralement présents en une teneur allant de 0,1 à 90%, de préférence encore de 10 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 90 %.

- 15 Comme solvants utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer, outre les solvants organiques hydrophiles cités plus haut, les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ; les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ; les
20 esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle ; les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ; les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, le cyclohexane ; les composés
25 cycliques aromatiques liquides à température ambiante tels que le toluène et le xylène ; les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et leurs mélanges.

- La composition peut comprendre, outre le polymère séquencé décrit précédemment, un
30 polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

- 35 Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges. Comme polymère filmogène, on peut

citer en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques comme la nitrocellulose.

Le polymère peut être associé à un ou des agents auxiliaires de filmification. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier
5 comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une cire. Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25
10 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 120 °C.

Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER.

15 Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure à 25 °C et mieux supérieure à 45 °C.

Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Camauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou
20 l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

La nature et la quantité des corps gras solides sont fonction des propriétés mécaniques et
25 des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes
30 comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

35 Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

- Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, 5
parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & 10 C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

- On peut également citer les pigments à effet tels les particules comportant un substrat organique ou minéral, naturel ou synthétique, par exemple le verre, les résines acrylique, 15 le polyester, le polyuréthane, le polyéthylène téréphtalate, les céramiques ou les alumines, ledit substrat étant recouvert ou non de substances métalliques comme l'aluminium, l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bronze, ou d'oxydes métalliques comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome et leurs mélanges.

- 20 Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de 25 bismuth. On peut également utiliser les pigments interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.

Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

- 30 La composition selon l'invention peut comprendre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à 35 laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly-β-
5 alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de
10 polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc,
15 de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de
20 crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹, après 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une
25 pâte souple anhydre.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre
30 part de l'application envisagée pour la composition.

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage comme les produits pour le teint (fonds de teint), les fards à joues ou à paupières, les rouges à lèvres liquides, les produits anti-cernes, les mascaras, les eye-liners, les produits de maquillage
35 des sourcils, les produits pour les ongles, tels que les vernis à ongles, les produits de

maquillage du corps, les produits de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

La composition selon l'invention peut également être un produit de soin de la peau du corps et du visage, notamment un produit solaire ou de coloration de la peau (tel qu'un
5 autobronzant).

La présente invention a également pour objet un ensemble cosmétique comprenant :

- un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
- 10 - une composition telle que décrite précédemment disposée à l'intérieur dudit compartiment.

Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui, d'une boîte, d'un sachet ou d'un boîtier.

15

L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, d'une bande déchirable, ou d'une capsule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée sur le corps. Il peut être également sous forme d'un élément assurant la fermeture sélective du récipient, notamment une pompe,
20 une valve, ou un clapet.

Le récipient peut être associé à un applicateur, notamment sous forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4 887 622. Il peut être également sous
25 forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application, obtenus notamment de moulage. De tels peignes sont décrits par exemple dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être sous forme d'un pinceau, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380. L'applicateur peut être sous forme d'un bloc de mousse ou d'élastomère, d'un feutre, ou d'une spatule. L'applicateur peut être libre (houppette ou éponge) ou
30 solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple dans le brevet US 5 492 426. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple le brevet FR 2 761 959.

Le produit peut être contenu directement dans le récipient, ou indirectement. A titre
35 d'exemple, le produit peut être disposé sur un support imprégné, notamment sous forme d'une lingette ou d'un tampon, et disposé (à l'unité ou plusieurs) dans une boîte ou dans

un sachet. Un tel support incorporant le produit est décrit par exemple dans la demande WO 01/03538.

5 L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, serrage, soudage, collage, ou par attraction magnétique. Par "encliquetage" on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position
10 non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou le
15 polyéthylène.

Alternativement, le récipient est réalisé en matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal (ou alliage).

Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme d'un tube ou d'un flacon tube.

20 Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois déformables de manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une surpression à l'intérieur du récipient, laquelle surpression est provoquée par écrasement élastique (ou non
25 élastique) des parois du récipient.

Le récipient peut être constitué d'un boîtier avec un fond délimitant au moins un logement contenant la composition, et un couvercle, notamment articulé sur le fond, et apte à recouvrir au moins en partie ledit fond. Un tel boîtier est décrit par exemple dans la
30 demande WO 03/018423 ou dans le brevet FR 2 791 042.

Le récipient peut être équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et éventuellement, la tige dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit par exemple dans le brevet FR 2 792 618.

35

La composition peut être à la pression atmosphérique à l'intérieur du récipient (à température ambiante) ou pressurisée, notamment au moyen d'un gaz propulseur

(aérosol). Dans ce dernier cas, le récipient est équipé d'une valve (du type de celles utilisées pour les aérosols).

Le contenu des brevets ou demandes de brevets cités précédemment sont incorporés par
5 référence dans la présente demande.

Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative les compositions selon l'invention.

10 **Exemple 8 à 12: Rouges à lèvres**

<i>Exemple</i>	8	9	10	11	12
Polymère de l'exemple 2	90,7				
15 Polymère de l'exemple 3		90,7			
Polymère de l'exemple 4			90,7		
Polymère de l'exemple 6				90,7	
Polymère de l'exemple 7					90,7
Polyisobutène	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
20 Hydrogéné					
Octyldodécanol	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Phényltriméthicone	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
(DC 556, 20 cSt, Dow Corning)					
Copolymère vinylpyrrolidone/1-éicosène					
25 (Antaron V-220, ISP)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
pigments	3	3	3	3	3

Mode opératoire

1. On réalise un broyat pigmentaire des pigments dans la phase huileuse en effectuant 3
30 passages du mélange à la broyeuse tri cylindres.
2. On pèse dans un bêcher le broyat nécessaire à la composition et les autres ingrédients.
3. On place le mélange sous agitation Rayneri pendant 45 min à température ambiante.
4. On coule la formule dans des bouillottes étanches à l'isododécane.

35

Mesure de brillance

1. A l'aide d'un applicateur mécanique on réalise, pour chaque composition, un film dont l'épaisseur humide est de 50 μm et un film dont l'épaisseur humide est de 150 μm . Les dépôts sont réalisés sur une carte de contraste de marque LENETA et de référence FORM 1A PENOPAC.

5

2. On laisse sécher 24 heures à une température régulée de 30°C.

3. On réalise les mesures de brillance au brillancemètre micro-tri-gloss BYK GARDNER à un angle de mesure de 20° et à un angle de mesure de 60° pour chacune des deux séries de dépôts.

10

Les résultats de brillance in vitro obtenus figurent dans le tableau ci-dessous :

Dépôt 150 μm

15

angle	dépôt	Exemple	moyenne (%)	écart type
angle de 20°	dépôt 150 μm	exemple 8	54.2	2.0
		exemple 9	41.0	3.5
angle de 60°	dépôt 150 μm	exemple 8	75.7	0.8
		exemple 9	73.6	1.6

20

Dépôt 50 μm

angle	dépôt	Exemple	moyenne (%)	écart type
angle de 20°	dépôt 50 μm	exemple 8	47.6	1.2
		exemple 9	42.6	5.2
angle de 60°	dépôt 50 μm	exemple 8	69.3	0.7
		exemple 9	74.8	1.0

La brillance moyenne obtenue est supérieure à 40 sur 100 pour un angle de mesure de 20° et une épaisseur de 50 μm ou 150 μm .

25

La brillance moyenne obtenue est supérieure à 65 sur 100 pour un angle de mesure de 60° et une épaisseur de 50µm. La brillance moyenne obtenue est supérieure à 70 sur 100 pour un angle de mesure de 60° et une épaisseur de 150µm.

5

Exemple 13 : Vernis à ongles

	Polymère de l'exemple 1	23,8 g en MA
	Acétate de Butyle	24,99 g
10	Isopropanol	10,71 g
	Hexylène Glycol	2,5 g
	DC RED 7 Lake	1 g
	Hectorite modifiée par du chlorure de stéaryl di méthyl benzyl ammonium (Bentone® 27V d'Elementis)	1,3 g

15

Exemple 14 : Vernis à ongles

	Polymère de l'exemple 5	23,8 g en MA
20	Acétate de Butyle	24,99 g
	Isopropanol	10,71 g
	Hexylène Glycol	2,5 g
	DC RED 7 Lake	1 g
	Hectorite modifiée par du chlorure de stéaryl di méthyl benzyl ammonium (Bentone® 27V d'Elementis)	1,3 g
25	Acétate d'éthyle	qsp 100 g

REVENDECATIONS

- 5 1. Composition cosmétique liquide contenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, et un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène non élastomère, ledit polymère étant tel que, lorsqu'il est en quantité suffisante dans la composition, la brillance moyenne à 20° d'un dépôt de ladite composition, une fois étalée sur un support, est supérieure ou égale à 30 sur 100.
- 10 2. Composition cosmétique liquide contenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, et un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène exempt de motif styrène, le polymère étant tel que, lorsqu'il est en quantité suffisante dans la composition, la brillance moyenne à 20° d'un dépôt de ladite composition, une fois
- 15 étalée sur un support, est supérieure ou égale à 30 sur 100.
3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère séquencé est un polymère éthylénique issu de monomères éthyléniques aliphatiques comprenant une double liaison carbone carbone et au moins un groupement
- 20 ester -COO- ou amide -CON-.
4. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère n'est pas soluble à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou
- 25 ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone, sans modification de pH, à température ambiante (25°C).
5. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé contient des première et deuxième séquences reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la
- 30 première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.
6. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé contient des première et deuxième séquences ayant des
- 35 températures de transition vitreuse (Tg) différentes.

7. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les première et deuxième séquences sont reliées entre elles par un segment intermédiaire ayant une température de transition vitreuse comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

5

8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé contient des première et deuxième séquences incompatibles dans ledit milieu liquide organique.

10 9. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a un indice de polydispersité I supérieur à 2.

10. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la première séquence du polymère est choisie parmi :

15

- a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
 - b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
 - c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, et
- la deuxième séquence est choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

20

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une températures de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

25

12. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

30

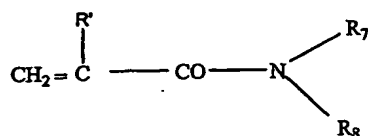
dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

35

- les (méth)acrylamides de formule :



- 5 où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle.

- et leurs mélanges.

- 10 13. Composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

- 15 14. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

- 20 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

- 25 R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}_4$,

- 30 R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C_8 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S ;

- les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$

où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C_4 à C_{12} ,

- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- et leurs mélanges.

16. Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle.
17. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparés à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.
18. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.
19. Composition selon la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de monomères choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.
20. Composition selon l'une des revendications 10 à 19, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère séquencé comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, la première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 40°C et la deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.
21. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la première séquence est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que la première séquence est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

- 5 23. Composition selon la revendication 21 ou 22, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

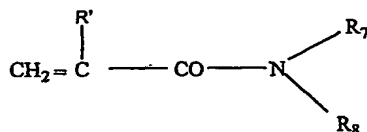
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

10 dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

15 - les (méth)acrylamides de formule :



20 où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle,

- et leurs mélanges.

- 25 24. Composition selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

- 30 25. Composition selon l'une des revendications 21 à 24, caractérisée en ce que la proportion de la première séquence va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

26. Composition selon l'une des revendications à 20 à 25, caractérisée en ce que la deuxième séquence est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

5

27. Composition selon l'une des revendications à 20 à 26, caractérisée en ce que la deuxième séquence est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

10

28. Composition selon la revendication 26 ou 27, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

15

R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,

20

R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;

- les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$

où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C_4 à C_{12} ,

25

- les N-alkyl en C_4 à C_{12} acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

29. Composition selon l'une des revendications 26 à 28, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle.

30

30. Composition selon l'une des revendications 20 à 29, caractérisée en ce que la proportion de la deuxième séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, mieux de 15 à 50% et encore mieux de 25 à 45%.

35

31. Composition selon l'une des revendications 10 à 19, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère séquencé comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, la première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C et la deuxième séquence ayant une
5 température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

32. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de un
10 ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.

33. Composition selon la revendication 31 ou 32, caractérisée en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères
15 qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

34. Composition selon l'une des revendications 31 à 33, caractérisée en ce que la
20 première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue de monomères choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

35. Composition selon l'une des revendications 31 à 34, caractérisée en ce que la
25 proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

36. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 34, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une Tg supérieure ou égale à 40°C et est issue en totalité
30 ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 36, caractérisée en ce
35 que la deuxième séquence a une Tg supérieure ou égale à 40°C et est un homopolymère issu de monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

38. Composition selon l'une des revendications 36 ou 37, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

5

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

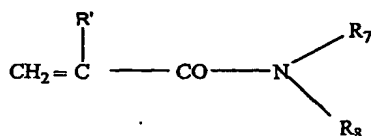
dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

10

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



15

où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle,

20

- et leurs mélanges.

39. Composition selon l'une des revendications 35 à 38, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

25

40. Composition selon l'une des revendications 36 à 39, caractérisée en ce que la proportion de la deuxième séquence ayant une T_g supérieure ou égale à 40°C va de 10 à 85%, de préférence de 20 à 70% et mieux de 30 à 70% en poids du polymère.

30

41. Composition selon l'une des revendications 31 à 40, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une T_g inférieure ou égale à 20°C et est issue en totalité ou en

partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

42. Composition selon l'une des revendications 31 à 40, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20°C et est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C

43. Composition selon la revendication 41 ou 42, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,

R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;

- les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$

où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C_4 à C_{12} ,

- les N-alkyl en C_4 à C_{12} acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

44. Composition selon l'une des revendications 41 à 43, caractérisée en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle.

45. Composition selon l'une des revendications 41 à 44, caractérisée en ce que la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

46. Composition cosmétique selon l'une des revendications 5 à 8 ou n'importe laquelle des revendications précédentes qui en dépendent, caractérisée en ce que la première séquence et/ou la deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel.

- 5 47. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges.

- 10 48. Composition selon la revendication 46 ou 47, caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi :

a) les monomères hydrophiles tels que :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple :

- 15 l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl
20 méthacrylamide et les sels de ceux-ci,

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$

- dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle
25 (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$,

- R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit
30 groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$,

- R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R_{10}
35 représente un alkyle($\text{C}_1\text{-C}_{12}$)-O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif

oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R₁₀ représente un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène, et

- 5 b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris (triméthylsiloxyl) silane,
- et leurs mélanges.

- 10 49. Composition selon l'une des revendications 46 ou 47, caractérisée en ce que chacune des première et deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel choisi parmi l'acide acrylique, l'acide (méth)acrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

- 15 50. Composition selon l'une des revendications 46 ou 47, caractérisée en ce que chacune des première et deuxième séquence comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

- 20 51. Composition selon l'une des revendications 46 ou 47, caractérisée en ce que chacune des première et deuxième séquence est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement d'au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

- 25 52. Composition selon l'une des revendications 46 à 51, caractérisée en ce que le ou les monomères additionnel(s) représente(nt) de 1 à 30% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

- 30 53. Composition selon la revendication 6 ou n'importe laquelle des revendications précédentes qui en dépendent, caractérisée en ce que l'écart entre les températures de transition vitreuse (T_g) des première et deuxième séquences est supérieur à 10°C, mieux, supérieur à 20°C, de préférence supérieure à 30°C et mieux supérieure à 40°C.

- 35 54. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le polymère séquencé a un indice de polydispersité supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieure ou égal à 2,8.

55. Composition selon la revendication 54, caractérisée en ce qu'il a un indice de polydispersité compris entre 2,8 et 6.
56. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a une masse moyenne en poids (Mw) est inférieure ou égale à 300 000.
57. Composition selon la revendication 56, caractérisée en ce que la masse moyenne en poids (Mw) va de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.
58. Composition selon la revendication 57, caractérisée en ce que la masse moyenne en poids (Mn) est inférieure ou égale à 70 000.
59. Composition selon l'une des revendications 56 à 58, dont la masse moyenne en poids (Mn) va de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.
60. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la brillance moyenne de la composition mesurée à 20° est supérieure ou égale à 30, mieux supérieure ou égale à 35, mieux encore supérieure ou égale à 40, mieux encore supérieure ou égale à 45, mieux encore supérieure ou égale à 50 sur 100, mieux encore, supérieure ou égale à 55, mieux encore, supérieure ou égale à 60, mieux encore, supérieure ou égale à 65, mieux encore, supérieure ou égale à 70 ou mieux encore, supérieure ou égale à 75 sur 100.
61. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la brillance moyenne de la composition, une fois étalée sur un support, mesurée à 60° est supérieure ou égale à 50, mieux encore, supérieure ou égale à 60, mieux encore, supérieure ou égale à 65, mieux encore, supérieure ou égale à 70, mieux encore, supérieure ou égale à 75, mieux encore, supérieure ou égale à 80, mieux encore, supérieure ou égale à 85 ou mieux encore, supérieure ou égale à 90 sur 100.
62. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la brillance moyenne de la composition mesurée à 20° est supérieure ou égale à 35, de préférence 40, 45 ou 50 sur 100, et/ou la brillance de la composition mesurée à 60° est supérieure ou égale à 65, 70 ou 75 sur 100.

63. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la brillance de la composition mesurée à 20° est supérieure ou égale à 60, de préférence 65, 70 ou 75 sur 100, et/ou la brillance de la composition mesurée à 60° est supérieure ou égale à 80, 85 ou 90 sur 100.
- 5
64. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 60 % en poids en matière active de polymère, de préférence de 5 % à 50% en poids, et de préférence encore de 10 à 40 % en poids.
- 10
65. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles et les matières colorantes pulvérulentes, tels que les pigments, les nacres et les paillettes.
- 15
66. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou
- 20
67. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme anhydre.
- 25
68. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques.
69. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des lèvres.
- 30
70. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des yeux.
- 35
71. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des ongles.

72. Ensemble cosmétique comprenant :
- a) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
 - b) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant
- 5 conforme à l'une quelconque des revendications qui précèdent.
73. Ensemble cosmétique selon la revendication 72, caractérisé en ce que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau thermoplastique.
- 10 74. Ensemble cosmétique selon la revendication 72, caractérisé en ce que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal.
75. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 72 à 74, caractérisé en ce que,
- 15 en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est vissé sur le récipient.
76. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 72 à 74, caractérisé en ce que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est couplé au récipient autrement que par vissage, notamment par encliquetage, collage, ou soudage.
- 20 77. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 72 à 76, caractérisé en ce que la composition est sensiblement à la pression atmosphérique à l'intérieur du compartiment.
- 25 78. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 72 à 76, caractérisé en ce que la composition est pressurisée à l'intérieur du récipient.
79. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique de la
- 30 composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 71.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

VERSION CORRIGÉE

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/028488 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/025, 7/032,
7/043, C08F 265/06, A61K 7/06, 7/48

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002842

(22) Date de dépôt international :
26 septembre 2003 (26.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/11949 26 septembre 2002 (26.09.2002) FR
02/16437 20 décembre 2002 (20.12.2002) FR
03/06121 21 mai 2003 (21.05.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'ORÉAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BLIN,
Xavier [FR/FR]; 24, rue de Staël, F-75015 Paris (FR).
FERRARI, Véronique [FR/FR]; 12, rue Victor Hugo,
F-94700 Maisons-Alfort (FR).

(74) Mandataire : BOULARD, Denis; L'OREAL - D.I.P.I.,
25-29, quai Aulagnier, F-92600 Asnières (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 8 juillet 2004

(48) Date de publication de la présente version corrigée:
12 août 2004

(15) Renseignements relatifs à la correction:
voir la Gazette du PCT n° 33/2004 du 12 août 2004, Sec-
tion II

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

WO 2004/028488 A3

(54) Title: GLOSSY LIQUID COMPOSITION COMPRISING A SEQUENCED POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION LIQUIDE BRILLANTE COMPRENANT UN POLYMÈRE SÉQUENCÉ

(57) Abstract: The invention relates to a liquid cosmetic composition comprising a sufficient amount of non-elastomer, filmogenic, linear ethylenic sequenced polymer such that the average glossiness of the deposited composition when it is spread over a support is 30 to 100 or more.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition cosmétique liquide contenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, et un polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène non élastomère en une quantité suffisante pour que la brillance moyenne d'un dépôt de la composition, une fois étalée sur un support, est supérieure ou égale à 30 sur 100.

10/529218
Rec'd PCT/PTO 25 MAR 2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/FR 03/02842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/025 A61K7/032 A61K7/043 C08F265/06 A61K7/06
A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 29 697 A (BASF AG) 20 December 2001 (2001-12-20) paragraph '0016! - paragraph '0019! paragraph '0071! claims 1-13; example 6; tables 1,2	1-15,56, 57,65
X	US 6 106 820 A (MIDHA SANJEEV ET AL) 22 August 2000 (2000-08-22) synthèse polymérique de l'exemple 3 claim 1; examples 8,9,12 column 3, line 38 - line 49 column 4, line 53 - line 56 column 5, line 56 - line 60 -/-	1-4,6-8, 10, 46-52, 65,70, 71,79

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2004

Date of mailing of the international search report

28/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Talsne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR 03/02842

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 153 206 A (BEDNAREK MILAN BOHUSLAY ET AL) 28 November 2000 (2000-11-28) column 2, line 51 - line 62; claims 1-19; examples 1,2 column 2, line 1 - line 24 column 4, line 62 - column 5, line 65	1-4,6,8, 11-16, 20-30, 56,57, 60-70,79
X	FR 2 296 402 A (OREAL) 30 July 1976 (1976-07-30) claims 1-15; examples 15,B,I; table III	1-3,56, 68
X	WO 02/05765 A (OREAL ;MOUGIN NATHALIE (FR); SAMAIN HENRI (FR); DAUGA CHRISTOPHE ()) 24 January 2002 (2002-01-24) claims 1-19; example 1 page 10, line 14 - line 19; table 1	1,3,6,8, 56-64, 67,68
X	FR 2 809 306 A (OREAL) 30 November 2001 (2001-11-30) polymère obtenu dans l'exemple 2 exemple 4 claims 1-35	2-4,6,8, 10-16, 20-30, 53, 56-59, 64-71,79
P,X	FR 2 832 719 A (OREAL) 30 May 2003 (2003-05-30) copolymère de l'exemple 2 claims 1-50; example 4	1-10, 46-53, 64-66, 68,71,79
Y	EP 1 082 953 A (OREAL) 14 March 2001 (2001-03-14) paragraphs '0015!', '0016!', '0036!'; claims 1-25; examples 2,3,8-12,18-20	1-79
Y	FR 2 803 743 A (ATOFINA) 20 July 2001 (2001-07-20) claims 1-14; examples 1-5,8-12; tables 2,3	1-79
Y	US 5 110 582 A (MEINDL HUBERT ET AL) 5 May 1992 (1992-05-05) instructions G-P column 2, line 50 - line 53; claim 1 column 3, line 14 - line 16 column 4, line 36	1-79
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02842

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 1 192 930 A (OREAL) 3 April 2002 (2002-04-03) paragraph '0008! paragraph '0071! - paragraph '0076! claims 1-31; example 1</p>	1-79

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/02842

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10029697 A	20-12-2001	DE 10029697 A1 AU 7410001 A WO 0196432 A1 EP 1297041 A1 US 2004014872 A1	20-12-2001 24-12-2001 20-12-2001 02-04-2003 22-01-2004
US 6106820 A	22-08-2000	US 6165457 A AU 7685298 A BR 9809816 A CN 1259862 T EP 0984768 A1 JP 2001527559 T WO 9851276 A1 ZA 9803963 A	26-12-2000 08-12-1998 20-06-2000 12-07-2000 15-03-2000 25-12-2001 19-11-1998 08-12-1998
US 6153206 A	28-11-2000	NONE	
FR 2296402 A	30-07-1976	LU 71577 A1 BE 837121 A1 CA 1062161 A1 CH 610759 A5 DE 2558928 A1 FR 2296402 A1 GB 1512280 A US 4030512 A	11-11-1976 29-06-1976 11-09-1979 15-05-1979 08-07-1976 30-07-1976 24-05-1978 21-06-1977
WO 0205765 A	24-01-2002	FR 2811885 A1 AU 7757401 A EP 1301161 A1 WO 0205765 A1 JP 2004503576 T US 2004052752 A1	25-01-2002 30-01-2002 16-04-2003 24-01-2002 05-02-2004 18-03-2004
FR 2809306 A	30-11-2001	FR 2809306 A1 AU 766061 B2 AU 6245401 A BR 0106661 A CA 2377854 A1 CN 1380828 T EP 1283698 A1 WO 0189470 A1 HU 0302198 A2 JP 2003534264 T RU 2223742 C2 US 2002115780 A1	30-11-2001 09-10-2003 03-12-2001 02-04-2002 29-11-2001 20-11-2002 19-02-2003 29-11-2001 28-10-2003 18-11-2003 20-02-2004 22-08-2002
FR 2832719 A	30-05-2003	FR 2832719 A1 WO 03046032 A2 US 2003124074 A1	30-05-2003 05-06-2003 03-07-2003
EP 1082953 A	14-03-2001	FR 2798061 A1 EP 1082953 A1 JP 2001089325 A	09-03-2001 14-03-2001 03-04-2001
FR 2803743 A	20-07-2001	FR 2803743 A1 AU 2686701 A EP 1246599 A2 WO 0151018 A2	20-07-2001 24-07-2001 09-10-2002 19-07-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 03/02842

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5110582	A	05-05-1992	CA 1192135 A1 DE 3271521 D1 EP 0062002 A2 JP 1635522 C JP 2061441 B JP 57169413 A	20-08-1985 10-07-1986 06-10-1982 20-01-1992 20-12-1990 19-10-1982
EP 1192930	A	03-04-2002	FR 2814673 A1 EP 1192930 A1 JP 2002145726 A US 2002061319 A1	05-04-2002 03-04-2002 22-05-2002 23-05-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De : Internationale No
PCT/FR 03/02842

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 A61K7/025 A61K7/032 A61K7/043 C08F265/06 A61K7/06 A61K7/48		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 A61K C08F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 100 29 697 A (BASF AG) 20 décembre 2001 (2001-12-20) alinéa '0016! - alinéa '0019! alinéa '0071! revendications 1-13; exemple 6; tableaux 1,2	1-15,56, 57,65
X	US 6 106 820 A (MIDHA SANJEEV ET AL) 22 août 2000 (2000-08-22) synthèse polymérique de l'exemple 3 revendication 1; exemples 8,9,12 colonne 3, ligne 38 - ligne 49 colonne 4, ligne 53 - ligne 56 colonne 5, ligne 56 - ligne 60 -/-	1-4,6-8, 10, 46-52, 65,70, 71,79
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 17 mai 2004		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/05/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Loiselet-Taisne, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De le internationale No
PCT/FR 03/02842

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>US 6 153 206 A (BEDNAREK MILAN BOHUSLAY ET AL) 28 novembre 2000 (2000-11-28)</p> <p>colonne 2, ligne 51 - ligne 62; revendications 1-19; exemples 1,2 colonne 2, ligne 1 - ligne 24 colonne 4, ligne 62 -colonne 5, ligne 65</p>	<p>1-4,6,8, 11-16, 20-30, 56,57, 60-70,79</p>
X	<p>FR 2 296 402 A (OREAL) 30 juillet 1976 (1976-07-30) revendications 1-15; exemples 15,B,I; tableau III</p>	<p>1-3,56, 68</p>
X	<p>WO 02/05765 A (OREAL ;MOUGIN NATHALIE (FR); SAMAIN HENRI (FR); DAUGA CHRISTOPHE () 24 janvier 2002 (2002-01-24) revendications 1-19; exemple 1 page 10, ligne 14 - ligne 19; tableau 1</p>	<p>1,3,6,8, 56-64, 67,68</p>
X	<p>FR 2 809 306 A (OREAL) 30 novembre 2001 (2001-11-30)</p> <p>polymère obtenu dans l'exemple 2 exemple 4 revendications 1-35</p>	<p>2-4,6,8, 10-16, 20-30, 53, 56-59, 64-71,79</p>
P,X	<p>FR 2 832 719 A (OREAL) 30 mai 2003 (2003-05-30)</p> <p>copolymère de l'exemple 2 revendications 1-50; exemple 4</p>	<p>1-10, 46-53, 64-66, 68,71,79</p>
Y	<p>EP 1 082 953 A (OREAL) 14 mars 2001 (2001-03-14) alinéas '0015!,'0016!,'0036!; revendications 1-25; exemples 2,3,8-12,18-20</p>	<p>1-79</p>
Y	<p>FR 2 803 743 A (ATOFINA) 20 juillet 2001 (2001-07-20) revendications 1-14; exemples 1-5,8-12; tableaux 2,3</p>	<p>1-79</p>
-/-		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. e internationale No
PCT/FR 03/02842

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 110 582 A (MEINDL HUBERT ET AL) 5 mai 1992 (1992-05-05) instructions G-P colonne 2, ligne 50 - ligne 53; revendication 1 colonne 3, ligne 14 - ligne 16 colonne 4, ligne 36	1-79
A	EP 1 192 930 A (OREAL) 3 avril 2002 (2002-04-03) alinéa '0008! alinéa '0071! - alinéa '0076! revendications 1-31; exemple 1	1-79

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Recherche internationale No

PCT/FR 03/02842

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 10029697	A	20-12-2001	DE 10029697 A1 AU 7410001 A WO 0196432 A1 EP 1297041 A1 US 2004014872 A1	20-12-2001 24-12-2001 20-12-2001 02-04-2003 22-01-2004
US 6106820	A	22-08-2000	US 6165457 A AU 7685298 A BR 9809816 A CN 1259862 T EP 0984768 A1 JP 2001527559 T WO 9851276 A1 ZA 9803963 A	26-12-2000 08-12-1998 20-06-2000 12-07-2000 15-03-2000 25-12-2001 19-11-1998 08-12-1998
US 6153206	A	28-11-2000	AUCUN	
FR 2296402	A	30-07-1976	LU 71577 A1 BE 837121 A1 CA 1062161 A1 CH 610759 A5 DE 2558928 A1 FR 2296402 A1 GB 1512280 A US 4030512 A	11-11-1976 29-06-1976 11-09-1979 15-05-1979 08-07-1976 30-07-1976 24-05-1978 21-06-1977
WO 0205765	A	24-01-2002	FR 2811885 A1 AU 7757401 A EP 1301161 A1 WO 0205765 A1 JP 2004503576 T US 2004052752 A1	25-01-2002 30-01-2002 16-04-2003 24-01-2002 05-02-2004 18-03-2004
FR 2809306	A	30-11-2001	FR 2809306 A1 AU 766061 B2 AU 6245401 A BR 0106661 A CA 2377854 A1 CN 1380828 T EP 1283698 A1 WO 0189470 A1 HU 0302198 A2 JP 2003534264 T RU 2223742 C2 US 2002115780 A1	30-11-2001 09-10-2003 03-12-2001 02-04-2002 29-11-2001 20-11-2002 19-02-2003 29-11-2001 28-10-2003 18-11-2003 20-02-2004 22-08-2002
FR 2832719	A	30-05-2003	FR 2832719 A1 WO 03046032 A2 US 2003124074 A1	30-05-2003 05-06-2003 03-07-2003
EP 1082953	A	14-03-2001	FR 2798061 A1 EP 1082953 A1 JP 2001089325 A	09-03-2001 14-03-2001 03-04-2001
FR 2803743	A	20-07-2001	FR 2803743 A1 AU 2686701 A EP 1246599 A2 WO 0151018 A2	20-07-2001 24-07-2001 09-10-2002 19-07-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Da e Internationale No

PCT/FR 03/02842

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5110582	A	05-05-1992	CA 1192135 A1	20-08-1985
			DE 3271521 D1	10-07-1986
			EP 0062002 A2	06-10-1982
			JP 1635522 C	20-01-1992
			JP 2061441 B	20-12-1990
			JP 57169413 A	19-10-1982
EP 1192930	A	03-04-2002	FR 2814673 A1	05-04-2002
			EP 1192930 A1	03-04-2002
			JP 2002145726 A	22-05-2002
			US 2002061319 A1	23-05-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.